

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Jc862 U.S. PTO  
09/636571  
08/10/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 1999年 8月11日

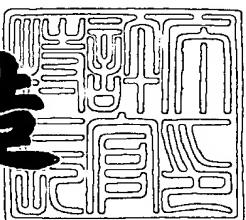
出願番号  
Application Number: 平成11年特許願第227072号

出願人  
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3059622

【書類名】 特許願  
【整理番号】 D11-0489  
【提出日】 平成11年 8月11日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F 20/06  
C08F 8/14  
C08F 8/30  
G02B 5/20

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 中村 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 瀬賀 俊介

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平11-227072

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高安定性樹脂、硬化性樹脂組成物、それらの製造方法、カラーフィルター及び液晶パネル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合している重合体からなることを特徴とする、高安定性樹脂。

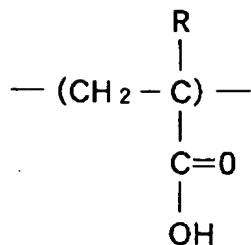
【請求項2】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることにより得られる重合体からなることを特徴とする高安定性樹脂。

【請求項3】 前記の原料重合体に、前記のイソシアネート化合物を反応させて当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基及び／又は前記水酸基の少なくとも一部に結合させた後、前記イソシアネート化合物の作用により前記酸性官能基同士が脱水縮合して副成した酸無水物部位に、さらに前記のアルコールを付加反応させて当該アルコールの水酸基を介してエステル結合させたことを特徴とする、請求項2に記載の高安定性樹脂。

【請求項4】 前記の主鎖が、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の高安定性樹脂。

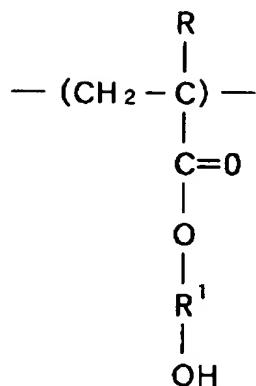
【化1】

式(1)



【化2】

式(2)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、および、R<sup>1</sup>は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

【請求項5】 前記のイソシアネート化合物が、イソシアネート基以外の反応性基を有していることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の高安定性樹脂。

【請求項6】 前記のイソシアネート化合物が、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物であることを特徴とする、請求項5に記載の高安定性樹脂。

【請求項7】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることを特徴とする、高安定性樹脂の製造方法。

【請求項8】 前記の原料重合体に前記のイソシアネート化合物を反応させて得られる重合体を溶剤に溶解又は分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前に又は当該溶液の粘度上昇が完了する前に前記のアルコールを添加することを特徴とする、請求項7に記載の高安定性樹脂の製造方法。

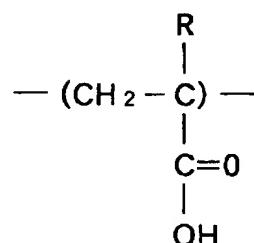
【請求項9】 前記アルコールを添加した後、アルコール処理した重合体を所定時間放置又は加熱して熟成させることを特徴とする、請求項8に記載の高安定性樹脂の製造方法。

【請求項10】 前記の重合体を30~170℃で72時間以内の期間、熟成させることを特徴とする、請求項9に記載の高安定性樹脂の製造方法。

【請求項11】 前記原料重合体の主鎖が、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなることを特徴とする、請求項7乃至10のいずれかに記載の高安定性樹脂の製造方法。

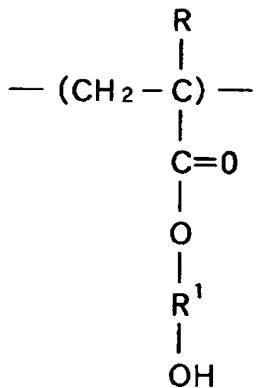
【化3】

式(1)



【化4】

式(2)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、および、R<sup>1</sup>は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

【請求項12】 前記のイソシアネート化合物が、イソシアネート基以外の反応性基を有していることを特徴とする、請求項7乃至11のいずれかに記載の高安定性樹脂の製造方法。

【請求項13】 前記のイソシアネート化合物が、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物であることを特徴とする、請求項12に記載の高安定性樹脂の製造方法。

【請求項14】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、硬化性の反応性基を有するイソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることにより得られる硬化性重合体を必須成分として含有することを特徴とする、硬化性樹脂組成物。

【請求項15】 前記の硬化性重合体が、前記の原料重合体に前記イソシアネート化合物及び前記アルコールを反応させた後、さらに所定時間放置又は加熱して熟成させることにより得られる硬化性重合体であることを特徴とする、請求項14に記載の硬化性樹脂組成物。

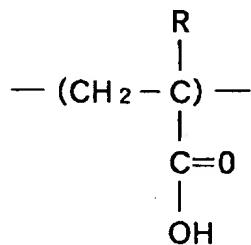
【請求項16】 必須成分として前記の硬化性重合体を塗工用溶剤中に溶解又は分散してなり、前記の硬化性重合体が、前記の原料重合体に前記イソシアネ

ート化合物を反応させた後、使用すべき前記塗工用溶剤の沸点との差が75°C以内の沸点及び／又は前記塗工用溶剤の蒸発速度との差が0~90 [n-BuOA  
c = 100] 以内の蒸発速度を有するアルコールを反応させることにより得られる硬化性重合体であることを特徴とする、請求項14又は15に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項17】 前記原料重合体の主鎖が、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなり、

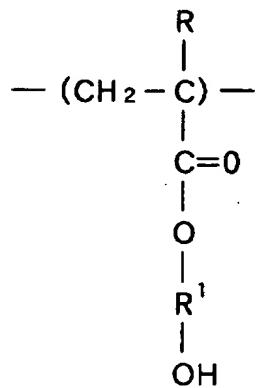
【化5】

式(1)



【化6】

式(2)



(各式中、Rは水素または炭素数1~5のアルキル基、および、R<sup>1</sup>は炭素数2~4のアルキレン基を示す。)

前記のイソシアネート化合物が、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物であることを特徴とする、請求項14乃至16のいずれかに記載の硬化性樹脂組

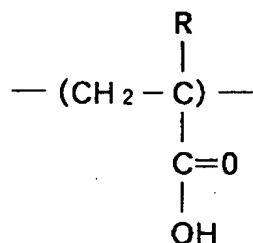
成物。

【請求項18】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、硬化性の反応性基を有するイソシアネート化合物を反応させて重合体を調製し、当該重合体を溶剤に溶解又は分散させて溶液を調製し、当該溶液の粘度が上昇し始める前に又は当該溶液の粘度上昇が完了する前にアルコールを添加して反応させ、その後、アルコール処理した重合体を所定時間放置又は加熱して熟成させることによって硬化性重合体を調製し、得られた硬化性重合体を他の成分と混合することを特徴とする、硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項19】 前記原料重合体の主鎖が、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなり、

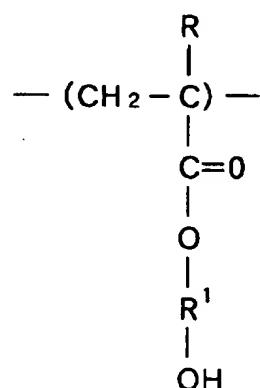
【化7】

式(1)



【化8】

式(2)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、および、R<sup>1</sup>は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

前記のイソシアネート化合物が、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物であり、

前記の重合体を、30～70℃で72時間以内の期間、熟成させることを特徴とする、請求項18に記載の硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項20】 必須成分として硬化性重合体を塗工用溶剤中に溶解又は分散してなる硬化性樹脂組成物の製造方法であって、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、硬化性の反応性基を有するイソシアネート化合物を反応させて重合体を調製し、当該重合体を溶剤に溶解又は分散させて溶液を調製し、当該溶液の粘度が上昇し始める前に又は当該溶液の粘度上昇が完了する前に、使用すべき前記塗工用溶剤の沸点との差が75℃以内の沸点及び／又は前記塗工用溶剤の蒸発速度との差が90〔n-BuOAc=100〕以内の蒸発速度を有するアルコールを添加して反応させることによって硬化性重合体を調製し、得られた硬化性重合体を前記の塗工用溶剤と混合することを特徴とする、硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項21】 透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層と、当該着色層を被覆する保護膜とを備え、前記の保護層が、前記請求項14乃至17のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項22】 透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層と、対向させるべき電極基板との間隔を維持するために非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサーとを備え、前記のスペーサーが、前記請求項14乃至17のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項23】 透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層と、当該着色層を被覆する保護膜と、対向させるべき電極基板との間隔を維持するために非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサーとを備え、前記の保護層及びスペーサーの一方又は両方が、前記請求項14乃至17のいずれかに記載の硬化

性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項24】 前記請求項21乃至23のいずれかに記載のカラーフィルターと、電極基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入してなることを特徴とする、液晶パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、保存中、使用中、或いは取り扱い中に、望まざる分子量の増大、粘度の増加を引き起こしにくい高安定性樹脂、例えば保存性の良好な光硬化性樹脂、および、その製造方法に関する。

【0002】

また本発明は、高安定性の硬化性樹脂を含有し、保存中或いは塗工中に粘度増加を起こさずに、塗工膜の膜厚の調節及び均一化が容易な硬化性樹脂組成物、および、その製造方法にも関する。

【0003】

さらに本発明は、高安定性の硬化性樹脂組成物、その中でも好ましくは光硬化性樹脂組成物を用いて着色層の保護膜および液晶層のスペーサを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ないカラーフィルター及び液晶パネルにも関する。

【0004】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピューターなどのフラットディスプレーとして、カラー液晶表示装置が急速に普及してきている。一般にカラー液晶表示装置(101)は、図1に示すように、カラーフィルター1とTFT基板等の電極基板2とを対向させて1~10μm程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶化合物Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色(通常、

赤（R）、緑（G）、青（B）の3原則）を所定順序に配列した着色層7又は最近ではカラー ホログラムと、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとして一定粒子径を有するパール11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラー ホログラムの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー 画像が得られる。

## 【0005】

カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内のギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来たすと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求められる。

## 【0006】

スペーサーとして図1に示したような微粒子状のパール11を分散させる場合には、当該パールは、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。パールが表示領域すなわち画素部に配置された場合、パールの部分をバックライトの光が透過し、また、パール周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、パールを分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重り合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成することが行われるようになってきた。

## 【0007】

上記の保護膜8及び柱状スペーサー12は、樹脂を用いて形成することができる。シール部の密着性や密閉性を考慮すると、保護膜8は、透明基板上の着色層

が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スペーサー12は、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。このため、硬化させたい領域をフォトマスクによって容易に限定することができる光硬化性樹脂を用いて保護膜及び柱状スペーサーが形成されるようになった。

## 【0008】

また、保護膜や柱状スペーサーを形成するために、光硬化性樹脂の塗工面を露光した後で有機溶剤を使用して現像を行うと、取り扱い及び廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるので、光硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後にアルカリ現像できるようにした光硬化性樹脂が開発されている。

## 【0009】

アルカリ可溶性光硬化性樹脂としては、例えば、重量平均分子量が約2,000のオクレゾールノボラックエポキシアクリレート等が知られている。この樹脂は、アルカリ可溶性を規定するカルボン酸基を有している。しかし、この樹脂は、硬化性を規定するアクリロイル基としてモノマー成分を使用することから、成膜時の信頼性が低く、例えば液晶部へ残留モノマー単位が溶出するなどの恐れがあり、さらに、アルカリ現像時の溶出量が多く、減膜する場合がある。

## 【0010】

また、光硬化性を付与するためにアクリロイル基等のラジカル重合性基を化合物の分子構造中に導入する方法としては、例えば、ジオール類に過剰のジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を残した反応物を調製し、この反応物のイソシアネート基を2-ヒドロキシルエチルメタクリレートなどと反応させてウレタンアクリレートを生成させることによって、末端にメタクリロイル基等のラジカル重合性基を導入する方法が知られている。しかしながら、この方法では、原理的に分子構造の両末端だけにしか(メタ)アクリロイル基が導入されない。さらに、一分子中に(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基を2個以上有する化合物を一部含有させてラジカル重合させる方法も考えられるが、ラジカル重合性基の含有量を制御することはできず、ゲル化等の問題もある。

## 【0011】

このように、光硬化性樹脂を使用してカラーフィルターの保護膜及び柱状スペーサーを形成すると便利であるが、従来の光硬化性樹脂においては、カルボキシル基等のアルカリ可溶性基や（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基の量を、その硬化性、アルカリ可溶性等を考慮して制御することは困難であった。

## 【0012】

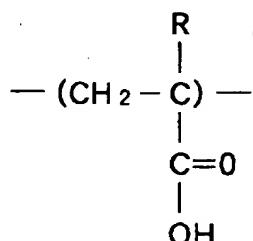
## 【発明が解決しようとする課題】

本出願人の研究により得られた未だ公開されていない知見によれば、少なくとも下記式（1）で表される構成単位と下記式（2）で表される構成単位とからなる主鎖を有し、そのカルボキシル基又は水酸基の少なくとも一部に下記式（5）で表される（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が当該化合物のイソシアネート基の反応により結合した共重合樹脂は、アルカリ可溶性のカルボキシル基とラジカル重合性の（メタ）アクリロイル基の量を自由に調節できるので、光硬化性樹脂として非常に適している。

## 【0013】

## 【化9】

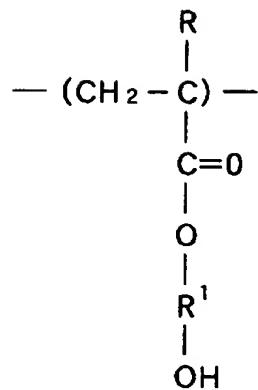
## 式(1)



## 【0014】

【化10】

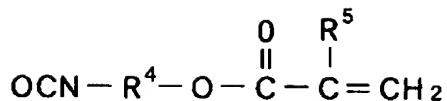
式(2)



【0015】

【化11】

式(5)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、R<sup>1</sup>は炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>4</sup>はアルキレン基、および、R<sup>5</sup>は水素またはメチルを示す。)

【0016】

しかしながら、上記の共重合樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、急速に分子量が増大し、粘度が上昇することが判明した。我々の実験では、この増粘現象は室温ですら進行し、保存温度が高いほど速く進行することが確認されている。また、G P C (Gel Permeation Chromatography、ゲル浸透クロマトグラフィー) を利用した一実験においては、上記の共重合樹脂を溶剤に溶解し、室温で2週間保存しただけで、調製時には69,000だった分子量が98,00

0にまで増大し、溶液の粘度は1.17になった。また、この共重合樹脂を70°Cで3日間保存したところ、調製時には69,000だった分子量が340,000にまで増大し、溶液の粘度は2.14倍になった。さらに、この共重合樹脂を熱硬化性エポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解し、実際に使用する塗工液の状態で保存すると、増粘現象が一層のこと著しくなることも確認されている。

## 【0017】

上記共重合樹脂は、このような増粘現象を引き起こすので、保存、塗工時の膜厚調節、膜厚の均一性の維持などに非常に手間が掛かる。すなわち、上記共重合体を一旦、溶剤に溶解し他の材料と混合して光硬化性樹脂組成物の塗工液に調製した後は、冷蔵保存が強いられ、長期保存ができない。また、仮に保存中の増粘を避けることができても、塗工作業は通常、室温で行われるので、一日の作業中に塗工液の粘度が急速に上昇する。そのため、塗工液の粘度を作業開始前だけでなく、作業中にも頻繁にチェックして塗工条件を修正しないと、塗工膜の厚さを一定に調節することができない。さらに、塗工液の粘度が上昇しすぎると、塗工条件の修正により塗工膜の厚さをおおまかに調節することは可能でも、塗工ムラが避けられなくなり、塗工膜の膜厚の均一性を維持できなくなる。さらに、また、室温で一旦使用した塗工液の残りを後日再び使用したり、そこに新鮮な塗工液を注ぎ足して使用することも困難である。

## 【0018】

特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜の膜厚や液晶パネルのセルギャップを確保するための柱状スペーサーの高さには非常に高い精度と均一性が求められる。保護膜が着色層上のまとまった領域に連続形成されるの対し、柱状スペーサーは、ブラックマトリックス層の形成領域に合わせて断続的に、しかも、着色層の厚さと比べて2倍以上の高さに形成されるので、塗工液の粘度増大によって寸法変動を招きやすい。また、塗工用の樹脂が高分子量化しすぎると、柱状スペーサーの形状が悪くなり、スペーサーとしての強度やその他の力学的性質が劣化する。

## 【0019】

従って、カラーフィルターの保護膜や柱状スペーサー、特に柱状スペーサーを上記の共重合樹脂を含有する光硬化性樹脂組成物の塗工液を用いて形成する場合には、塗工液の増粘現象を極力阻止する必要がある。

【0020】

本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、上記の光硬化性共重合樹脂の保存性、安定性を向上させる方法、及び、上記の光硬化性共重合樹脂と比べて粘度増大を起こしにくい改良された硬化性重合体を提供することにある。

【0021】

本発明の第二の目的は、分子構造上、上記の光硬化性共重合樹脂と同様の原理により粘度増大を引き起こすと考えられる樹脂全般の保存性、安定性を向上させることができる方法、及び、粘度増大を引き起こしにくい改良された樹脂を提供することにある。

【0022】

本発明の第三の目的は、上記の改良された硬化性重合体を含有し、塗工制御しやすく且つ塗工ムラが生じにくい改良された光硬化性樹脂組成物、及び、当該光硬化性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【0023】

本発明の第四の目的は、上記の改良された光硬化性樹脂組成物を用いて着色層の保護膜及び／又はセルギャップの柱状スペーサーを形成した、カラーフィルター及び液晶パネルを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることにより得られる重合体からなることを特徴とする高安定性樹脂が提供される。

【0025】

少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主

鎖を有する原料重合体にイソシアネート化合物を反応させることにより、原料重合体の酸性官能基又は水酸基の部分にイソシアネート化合物の残基を導入することができるが、イソシアネート化合物の脱水作用によって酸性官能基の一部が酸無水物基になると推測される。そして、上記反応により得られた重合体を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、重合体分子の酸無水物基が他の重合体分子の水酸基と反応してエステル結合して分子同士を架橋させ、分子量の増大と粘度の上昇を招くと推測される。これに対して、上記反応により得られた重合体にアルコールをさらに反応させると、当該アルコールが酸無水物基の部分に付加してエステル化し、重合体分子間の架橋反応を阻止し、その結果、分子量の増大や粘度の上昇を防止できると推測される。

## 【0026】

このようなアルコール処理によって得られる高安定性樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合した分子構造を有していると推測される。

## 【0027】

前記の高安定性樹脂を製造するには、例えば、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体にイソシアネート化合物を反応させることにより得られた反応液、又は、当該反応液から生成された重合体を溶剤に再び溶解又は分散させた溶液に、当該反応液又は溶液の粘度が上昇し始める前に又は上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。重合体溶液の粘度上昇をほぼ完全に停止させるためには、当該重合体溶液にアルコールを添加した後で所定時間放置又は加熱して、アルコール処理重合体を熟成させるのが好ましい。

## 【0028】

少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主

鎖を有する原料重合体に、硬化性の反応性基を有するイソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることによって、安定性の高い硬化性重合体を得ることができる。本発明によって得られる硬化性重合体を他の塗工材料と混合して硬化性樹脂組成物を調製すると粘度上昇を起こしにくいので、塗工のコントロールが容易で、塗工膜の膜厚の均一性に優れている。

## 【0029】

硬化性重合体を他の塗工材料と混合して溶剤に溶解又は分散させると、硬化性重合体の単独溶液と比べて、増粘現象が一層のこと著しくなる。このため、硬化性重合体を他の材料と混合して硬化性樹脂組成物を調製する場合には、硬化性重合体をアルコール処理した後で充分に熟成させてから他の材料と混合するのが特に好ましい。

## 【0030】

硬化性重合体と反応させるアルコールは、当該アルコールの沸点と塗工液用溶剤の沸点の差が75°C以内、特に40°C以内であり、且つ／又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差が90 [n-BuOAc = 100]、特に30 [n-BuOAc = 100] であることが好ましい。アルコールの沸点又は蒸発速度が塗工液の溶剤と近い場合には、硬化性樹脂組成物中にアルコールが残留していても塗工液用溶剤と一緒にアルコールも蒸発するので、塗工むらが生じ難い。

## 【0031】

このようにして得られる本発明の硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適しており、所望の膜厚の保護層及び所望の高さの柱状スペーサーを精度よく形成することができる。

## 【0032】

## 【発明の実施の形態】

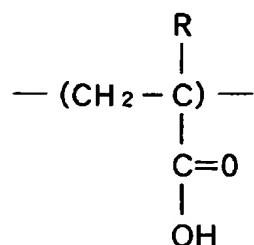
本発明によって安定性を向上させ、増粘現象を阻止することができる樹脂の一例として、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と、下記式(2)で表される構成単位とからなる主鎖を有し、これらの構成単位に含まれているカルボキ

シル基又は水酸基の少なくとも一部に、下記式(5)で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのようなラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が、当該イソシアネート化合物のイソシアネート基が反応することにより結合してなる、光硬化性の共重合樹脂を挙げることができる。なお、本発明において(メタ)アクリルとは、アクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、(メタ)アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

【0033】

【化12】

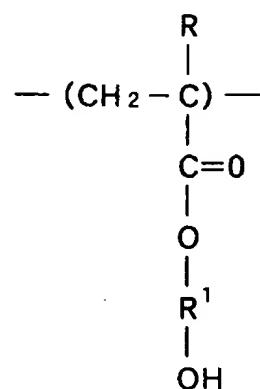
式(1)



【0034】

【化13】

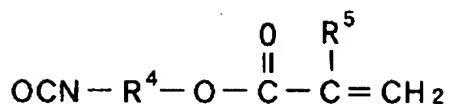
式(2)



【0035】

## 【化14】

## 式(5)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、R<sup>1</sup>は炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>4</sup>はアルキレン基、および、R<sup>5</sup>は水素またはメチルを示す。)

そこで、先ず、この共重合樹脂を例にして本発明を説明する。この光硬化性共重合樹脂は、好ましくは、式(1)で表される構成単位を5～55モル%、式(2)で表される構成単位を5～95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基を5～95モル%含み、酸価が5～400mg KOH/gであり、且つ、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である。

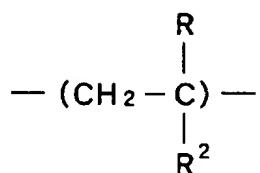
## 【0036】

この光硬化性共重合樹脂は、共重合成分として、さらに、下記式(3)で表される構成単位を0～75モル%、および、下記式(4)で表される構成単位を0～75モル%含有していてもよい。

## 【0037】

## 【化15】

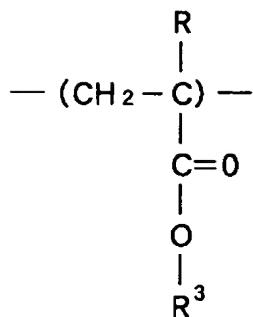
## 式(3)



【0038】

【化16】

式(4)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、R<sup>2</sup>は芳香族炭素環、R<sup>3</sup>はアルキル基またはアラルキル基を示す。)

【0039】

式(1)で表される共重合成分は、アルカリ現像性に寄与する成分である。この式(1)及び他の式中に含まれるRは、水素、または炭素数1～5のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。式(1)の構成単位を導入するために使用される单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。この式(1)で表される共重合成分の含有量は、共重合樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整され、通常は5モル%～55モル%、好ましくは10モル%～25モル%とされる。

【0040】

また、式(2)で表される共重合成分は、基本的にはラジカル重合性基が導入される成分である。この式(2)中に含まれるR<sup>1</sup>は、炭素数2～4のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を例示できる。式(2)の構成単位を導入するために使用される单量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ

プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。この式(2)で表される共重合成分は、水酸基を介してラジカル重合性基含有イソシアネート化合物と反応し、ラジカル重合性基が導入される共重合成分であり、その合有量は共重合樹脂に要求される光重合性の程度により調製される。そして、式(2)で示される共重合成分の含有量は5モル%～95モル%、好ましくは10モル%～50モル%とされる。

## 【0041】

上記の光硬化性共重合樹脂は、式(1)で表される共重合成分と式(2)で表される共重合成分とを必須成分として含有するが、他の共重合成分を含んでいてもよい。例えば、式(3)、式(4)で表される共重合成分を例示することができる。

## 【0042】

式(3)で表される共重合成分は、共重合樹脂をカラーフィルター保護膜等の塗膜形成用とする際に、共重合樹脂に塗膜性を付与する成分である。 $R^2$ は芳香族炭素環であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。式(3)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルfonyl酸基、磷酸基等で置換されてもよい。そして、式(3)で表される共重合成分の含有量は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

## 【0043】

更に、式(4)で表される共重合成分は、共重合樹脂をアルカリ現像型カラーフィルタ保護膜形成用とする際に、アルカリ現像性を抑制する成分である。 $R^3$ はアルキル基またはアラルキル基であり、例えば、炭素数1～12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。式(4)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)ア

クリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル離シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペニタニル、(メタ)アクリル難ジシクロペニタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル等の(メタ)アクリル酸のエステル類が例示される。そして、式(4)で表される共重合成分の含有量は0モル%~75モル%、好ましくは5モル%~50モル%とされる。

## 【0044】

式(1)~式(4)の構成単位を導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

## 【0045】

上記の光硬化性共重合樹脂を製造するには、先ず、式(1)~式(4)の構成単位を有する重合体を製造し、それからラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させればよい。

## 【0046】

式(1)~式(4)の構成単位を有する重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も用いることができる。

## 【0047】

重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができ、その具体例としては、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペル

オキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1' - ビス - (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン等の有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

## 【0048】

式(1)～式(4)の構成単位を有する重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

## 【0049】

式(1)～式(4)の構成単位を有する重合体は、式(1)～式(4)の単量体のランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。

## 【0050】

ランダム共重合体を製造する場合には、各単量体、触媒からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80～110℃の温度条件で2～5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

## 【0051】

式(1)～式(4)の構成単位を有する重合体のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に「重量平均分子量」または「M<sub>w</sub>」という。）が10,000～1,000,000の範囲のものとされ、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/g、水酸基価が5mg KOH/g～400mg KOH/gのものとされるのが好ましい。

## 【0052】

式(1)～式(4)の構成単位を有する重合体に反応させるラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、式(5)の（メタ）アクリロイルオキシア

ルキルイソシアネートを使用することができる。式(5)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでは、(メタ)アクリロイル基が炭素数2~6のアルキレン基を介してイソシアネート基(-NCO)と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工(株)製「カレンズM〇I」等の商品名で市販されている。

## 【0053】

式(1)~式(4)で表される構成単位を有する共重合体とラジカル重合性基含有イソシアネート化合物との反応は、イソシアネート化合物を少量の触媒の存在下、共重合体の溶液中に滴下することにより行なうことができる。触媒としてはラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2,3-ジ-tert-ブチルp-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

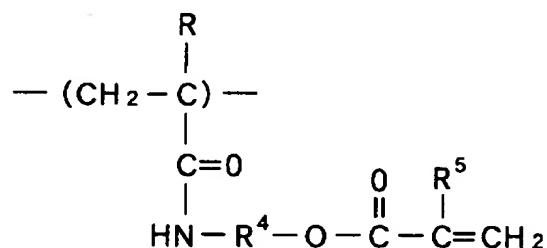
## 【0054】

ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、式(1)~式(4)の構成単位を有する重合体における式(1)の構成単位とは、その一部が炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、例えば下記式(6)で表されるような構成単位を形成する。一方、式(2)の構成単位とは付加反応してウレタン結合により結合し、例えば下記式(7)の構成単位で表されるような構成単位を形成する。

## 【0055】

## 【化17】

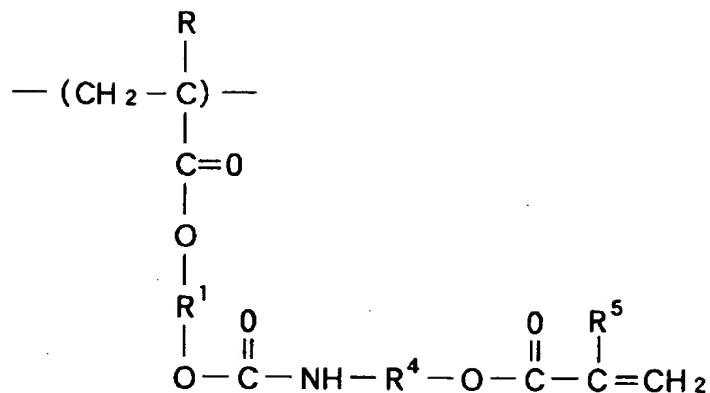
## 式(6)



【0056】

【化18】

式(7)



【0057】

このようにして得られる光硬化性共重合樹脂は、少なくとも式(1)で表される構成単位と、式(2)で表される構成単位と、式(1)の構成単位にラジカル重合性基が導入された構成単位と、式(2)の構成単位にラジカル重合性基が導入された構成単位が任意の順序に連結した分子構造を有している。

【0058】

ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、式(2)の構成単位における水酸基との反応が式(1)の構成単位におけるカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのためラジカル重合性基は、式(2)の構成単位に主として導入され、また、式(1)の構成単位にはそのカルボキシル基の一部にラジカル重合性基が導入されるとしても、ほとんどのカルボキシル基が残存する。

【0059】

そして、式(2)に由来する構成単位は共重合樹脂中に5モル%~95モル%含有されるが、そのうち、イソシアネート化合物と反応していない部分を0モル%~10モル%、ラジカル重合性基が導入された部分を5モル%~95モル%と

することができ、また、式(1)に由来する構成単位は共重合樹脂中に5モル%～55モル%含有されるが、そのうち、イソシアネート化合物と反応していない部分を5モル%～55モル%、ラジカル重合性基が導入された部分を0モル%～10モル%とすることができます、ラジカル重合性基の導入量を広い範囲に亘って調整することができる。

## 【0060】

この光硬化性共重合樹脂を、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するために用いる場合には、重量平均分子量が10,000～1,000,000、好ましくは20,000～100,000の範囲に調節されているのが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合でも最終的な膜厚が減る（膜減り）等の問題がある。一方、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、レジスト化した時の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

## 【0061】

また、ラジカル重合性基の導入量は、5モル%～95モル%、好ましくは10モル%～50モル%にするのが好ましい。導入量が5モル%よりも少ないと光硬化性が低く、塗膜密着性、レジスト特性の改善効果が小さい。

## 【0062】

共重合樹脂の酸価は5mgKOH/g～400mgKOH/g、好ましくは、10mgKOH/g～200mgKOH/gとするのが好ましい。酸価はアルカリ現像性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪いとか、基板及びカラーフィルタ樹脂上への密着性が乏しい等の問題がある。一方、酸価が高すぎると現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくい等の問題がある。共重合樹脂において水酸基価は、0mgKOH/g～200mgKOH/gの範囲に調節できる。式(2)に含まれている水酸基は、必ずしも残す必要はないが、これを残す場合には、溶剤に対する溶解性を調節するのに有効である。

## 【0063】

上述した光硬化性共重合樹脂は、樹脂中のアルカリ可溶性基やラジカル重合性基の含有量を広い範囲に亘って調節できるので、フォトレジストの有効成分として好適に利用することができ、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

## 【0064】

しかしながら、この光硬化性共重合樹脂を溶剤に溶解または分散させると、室温の下ですら分子量が増大して、粘度が急速に上昇する。そして、この光硬化性共重合樹脂をエポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解または分散させてフォトレジストを調製すると、増粘の程度および速度が一層のこと著しくなる。

## 【0065】

本発明者らは、当初、光硬化性共重合樹脂中に存在する（メタ）アクリル基等のラジカル重合性基が、露光時の硬化反応に関与するだけでなく、保存時の粘度増大も引き起こすのであろうと考えた。しかしながら、上記光硬化性共重合樹脂の溶液を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで観察したところ、溶液の粘度が上昇しても、（メタ）アクリル基の二重結合量は減少しないことが確認された。従ってラジカル重合性基は、粘度増大の原因ではなかった。

## 【0066】

そこで、上記光硬化性共重合樹脂の溶液をFT-IRスペクトル（赤外吸収スペクトル）で観察したところ、1800 cm<sup>-1</sup>付近にある微小なピークが粘度の上昇に伴って消失することが確認された。この観察結果を考慮してアクリル酸無水物のFT-IRスペクトルを観察したところ、やはり同じ位置にピークが観察された。また、アクリル酸と同様にカルボキシル基を有する酢酸に（メタ）アクリルオキシエチルイソシアネートを反応させたところ、酸無水物が得られた。

## 【0067】

これらの結果から、上記光硬化性共重合樹脂は酸無水物基を有していると考られる。この酸無水物基は、少なくとも式（1）、式（2）で表される構成単位からなる重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて光硬化

性共重合樹脂を製造する時に、イソシアネート基が脱水剤として働く結果、主に同一分子内にある式（1）の構成単位の一部が脱水縮合することにより副成すると推測される。また、光硬化性共重合樹脂の分子中に生じた酸無水物基は、当該樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、光硬化性共重合樹脂の他の分子に含まれている式（2）の構成単位の水酸基と反応してエステル結合することにより、光硬化性共重合樹脂の分子同士を架橋させ、その結果、分子量の増大と粘度の上昇を招くと推測される。

## 【0068】

このような増粘現象は、上記の光硬化性共重合樹脂をアルコールで処理することにより阻止することができる。光硬化性共重合樹脂をアルコールで処理するには、当該光硬化性共重合樹脂を溶剤に溶解または分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、各モノマーをMBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_2\text{H}_5$ ）等の合成溶剤中で重合させて、少なくとも式（1）及び式（2）の構成単位からなる原料共重合体を合成し、得られた重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、得られた反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加しても室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入しても差し支えない。

## 【0069】

上記の光硬化性共重合樹脂の溶液中に、酸無水物基がまだ未反応のうちに有効量以上のアルコールを添加すると、当該アルコールは式（2）の構成単位の水酸基と競争して酸無水物基を奪い合い、当該酸無水物基をエステル化すると推測される。その結果、光硬化性共重合樹脂の分子間の架橋反応を阻止し、分子量の増大と粘度の上昇を防止すると推測される。

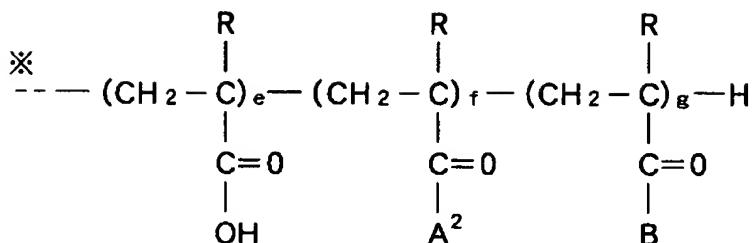
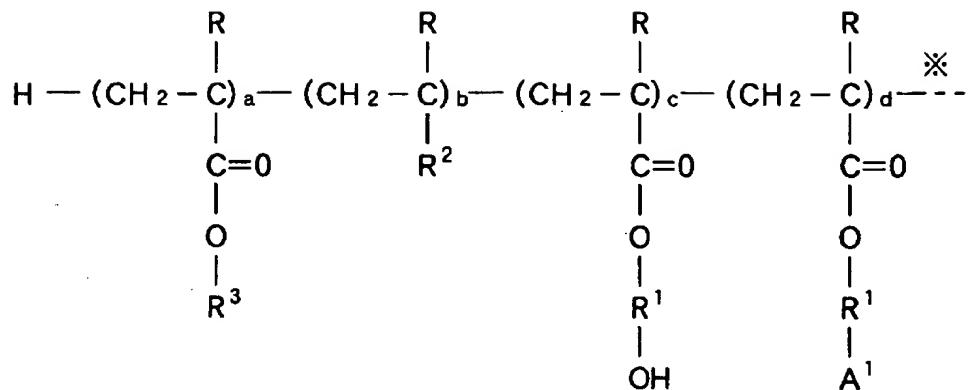
## 【0070】

上記の光硬化性共重合樹脂にアルコールを添加して得られるアルコール処理重合体の分子構造は、下記式（8）で表すことができる。

## 【0071】

【化19】

式(8)



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は前記と同じであり、A<sup>1</sup>はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がウレタン結合した残基、A<sup>2</sup>はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がアミド結合した残基、及び、Bはアルコールがエステル結合した残基を示す。また、a、b、cは0以上の整数を示し、d、e、f、gは1以上の整数を示す。各構成単位はランダム共重合していてもブロック共重合していてもよい。)

【0072】

本発明においては、酸無水物基の一部又は全てがまだ未反応のまま共重合樹脂中に残っているうちに、アルコールと反応させる必要がある。例えば、少なくとも式(1)及び式(2)で表される構成単位からなる原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて光硬化性共重合樹脂を製造した直後であれば、酸無水物基は式(2)の水酸基とはまだ全く反応しておらず、粘度上昇が始まっていないので、外部から添加したアルコールと反応し得る。また、光硬化性共重合樹脂の溶液を室温下にしばらく放置した後であっても、粘度上昇が進行中でまだ完全に終了していないのであれば、未反応の酸無水物基が残っているので粘度上昇をある程度は阻止することができ、有効である。

## 【0073】

増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のもののほうが取り扱いやすい。例えば、炭素数1～20程度のものでN、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルビトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ペンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

## 【0074】

また、光硬化性共重合樹脂の溶液中に残留する未反応のアルコールは、必要に応じて再沈精製等の適当な手段によって除去してもよい。また、光硬化性共重合

樹脂の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に蒸発させる場合には、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差がないのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが好ましい。この観点から、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75℃以内のものが好ましく、40℃以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90 [n-BuOAc = 100] であることが好ましく、30 [n-BuOAc = 100] であることが特に好ましい。アルコールの沸点と蒸発速度が共に上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度（単位：[n-BuOAc = 100]）は、25℃における酢酸ノルマルブチル（n-BuOAc）の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

#### 【0075】

増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、光硬化性共重合樹脂に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、光硬化性共重合樹脂の10～120重量%程度の量とする。

#### 【0076】

光硬化性共重合樹脂の溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を充分に減らし、アルコール処理重合体を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30～170℃の温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。

#### 【0077】

ここで、例えば、90℃での熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

## 【0078】

上述のように、少なくとも式(1)で表される構成単位と式(2)で表される構成単位とからなる主鎖を有し、これらの構成単位に含まれているカルボキシル基又は水酸基の少なくとも一部に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が、当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して結合してなる光硬化性共重合樹脂の溶液にアルコールを添加すると、増粘現象を阻止することができ、当該樹脂のカルボン酸基の一部がエステル化された安定性の高い改良樹脂が得られる。

## 【0079】

さらに本発明によれば、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体にイソシアネート化合物を反応させた後、得られた重合体にアルコールを反応させることによって、前記の光硬化性共重合体をアルコールで処理した場合と同様に、重合体の分子量増大、及び溶液の粘度上昇を阻止することができ、高安定性樹脂が得られる。

## 【0080】

少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体にイソシアネート化合物を反応させると、イソシアネート化合物がイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し、且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合してなる重合体が得られる。このような分子構造を有する重合体は、上記の光硬化性共重合樹脂と同様に、重合体分子中の酸性官能基の一部がイソシアネート化合物の作用により脱水縮合して酸無水物基を副成していると考えられ、当該重合体を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、上記の光硬化性共重合樹脂と同様の原理で分子間の架橋反応が起こり、溶液の粘度が上昇する。

## 【0081】

そして、このような分子構造を有する重合体の溶液にアルコールを反応させると、上記の光硬化性共重合樹脂をアルコールで処理した場合と同様に、酸無水物基の部位にアルコールが付加反応してエステル結合して架橋反応を妨害し、その結果、重合体の分子量増大、及び溶液の粘度上昇を阻止することができる。

## 【0082】

原料重合体の主鎖に直接又は間接的に結合している酸性官能基は、脱水縮合により酸無水物基を形成し得るものであればよい。例えば磷酸基、スルホン酸基あるいはスルフィン酸基のようなカルボキシル基以外の酸性官能基を有する場合でも、アルコール処理が有効である。

## 【0083】

また、原料重合体に反応させるイソシアネート化合物としては、重合体の用途に応じて、イソシアネート基以外の反応性基を有していないもの又はイソシアネート基と共に別の何らかの反応性基を有しているものを適宜使用することができる。硬化性重合体を製造する場合には、例えば光硬化性や熱硬化性の反応性基を有するイソシアネート化合物を使用する。光硬化性の反応性基としては、(メタ)アクリロイル基のようなラジカル重合性基をイソシアネート化合物に導入することができる。

## 【0084】

前記の原料重合体にイソシアネート化合物を反応させた重合体は、前記の光硬化性共重合体の場合と同様の手順でアルコール処理することができる。すなわち、原料重合体とイソシアネート化合物を反応させて得た反応液、又は、当該反応液から精製した重合体を再び溶剤に溶解又は分散させた溶液に、粘度が上昇し始める前に又は粘度上昇が完了する前に、アルコールを添加することによって、高安定性の重合体が得られる。また、アルコール処理した重合体は、必要に応じ所定時間放置又は加熱して熟成させる。

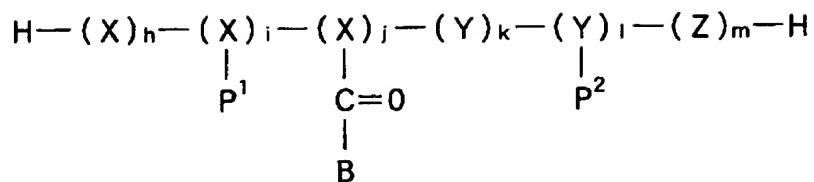
## 【0085】

このようにして得られたアルコール処理重合体は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合した分子構造を有している。その分子構造は、下記式(9)で表わすことができる。

【0086】

【化20】

式(9)



(式中、 Xは酸性官能基を有する構成単位、 Yは水酸基を有する構成単位、 Zはその他の構成単位、  $P^1$ はアミド結合しているイソシアネート化合物の残基、  $P^2$ はウレタン結合しているイソシアネート化合物の残基、 及び、 Bはエステル結合しているアルコールの残基を示す。また、 k、 mは0以上の整数を示し、 h、 i、 j、 lは1以上の整数を示す。)

【0087】

少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、光硬化性基や熱硬化性基のような硬化性の反応性基を有するイソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることによって、安定性の高い硬化性重合体を得ることができる。本発明によって得られる硬化性重合体を他の塗工材料と混合して硬化性樹脂組成物を調製すると粘度上昇を起こしにくいので、塗工のコントロールが容易で、塗工膜の膜厚の均一性に優れている。イソシアネート化合物に導入する硬化性基の種類によって、様々な硬化性重合体を得ることができる。前記光硬化性共重合樹脂のアルコール処理体も、そのような高安定性の硬化性重合体である。

【0088】

光硬化性の樹脂組成物を製造する場合には、メインポリマーである光硬化性重合体と共に、2官能以上の多官能性光重合アクリレート系モノマーのような光重

合性モノマー、重合開始剤などをレジスト溶剤（希釀のための塗工用溶剤）に溶解、分散させればよい。

## 【0089】

例えば、カラーフィルターの保護膜及び液晶パネルの柱状スペーサーを形成する場合には、メインポリマーとして前記式（8）で表されるアルコール処理光硬化性重合体を使用することができる。

## 【0090】

本発明において光硬化性樹脂組成物には、光硬化性重合体を固形分比で、通常5～80重量%、好ましくは10～50重量%含有させる。光硬化性重合体の含有量が80重量%よりも多いと粘度が高くなりすぎ、その結果、流動性が低下し塗布性に悪くなる場合がある。また、光硬化性重合体の含有量が5重量%よりも少ないと、粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分であり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

## 【0091】

光硬化性樹脂組成物中に光重合性モノマーとして含有される多官能性アクリレート系モノマーとしては、例えば、エチレンギリコール（メタ）アクリレート、ジエチレンギリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンギリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレンギリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレンギリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンギリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンテトラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを例示できる。これらの成分は単独又は混合物として使用される。

## 【0092】

多官能性アクリレート系モノマーは、少なくとも1種の3官能以上のモノマー

を含むことが好ましく、その含有量は多官能アクリレート系モノマー中において約30～95重量%を占めることが好ましい。また、これらの多官能アクリレート系モノマーには、反応希釈剤としてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステレン、メチルステレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能性モノマーを添加することができる。

## 【0093】

光重合性モノマーとしての多官能性アクリレート系モノマーの含有量は、光硬化性樹脂組成物中に固形分比3～50重量%、好ましくは5～40重量%含有される。多官能性アクリレート系モノマーが3重量%未満になると、形成される膜の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分になるという不都合が生じ、また、この値が50重量%を超えると光硬化性樹脂組成物の安定性が低下すると共に、形成される膜の可撓性が不十分になるという不都合が生じる。さらに、現像液に対する溶解特性を向上させるためにもこの割合は必要で、最適化量の範囲から外れる場合には、パターン解像はされるがモノマー硬化速度が大きくなり、パターン周囲に対してスカムやひげを生じる。さらに上記の範囲外において、ひどい場合には部分的な膨潤・剥離からくるレジスト再付着が生じ、正確なパターン形成を阻害することがある。

## 【0094】

さらに本発明の光硬化性樹脂組成物の中には、耐熱性、密着性、耐薬品性(特に耐アルカリ性)の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物(エポキシ樹脂)を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010(油化シェル製)など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807(油化シェル製)など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202(日本化薬製)、エピコート154(油化シェル製)など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103

S、104S、1020、1025、1027（日本化薬製）、エピコート180S（油化シェル製）などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

## 【0095】

これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールFのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重合体等も有効である。

## 【0096】

このようなエポキシ樹脂は、光硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0～60重量%、好ましくは5～40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満では、保護膜に充分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が40重量%を超えると、光硬化に供しないエポキシ樹脂量が多くなりすぎ、光硬化性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、光硬化性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量3重量%程度で充分な効果が発現する。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

## 【0097】

重合開始剤としては、ラジカル重合性開始剤を使用することができる。ラジカル重合性開始剤は、例えば紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物

、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー907（いずれもチバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製）、ダロキュアー（メルク社製）、アデカ1717（旭電化工業株式会社製）、2, 2' - ピス（o-クロロフェニル）-4, 5, 4' - テトラフェニル-1, 2' - ピイミダゾール（黒金化成株式会社製）などのピイミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤を1種のみ又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

## 【0098】

ラジカル重合性開始剤は、光硬化性樹脂組成物中に固形分比として、通常、0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%含有される。ラジカル重合性開始剤の添加量が0.1重量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が20重量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピニコーティング時や塗膜レベリング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまい、膜荒れ発生と言う不具合が生じる。

## 【0099】

なお、光硬化性樹脂組成物を調整するにあたって、重合開始剤は、前記多官能アクリレート系モノマー及び硬化性重合体からなる樹脂組成物に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

## 【0100】

光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチリル系化合物或いはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,

3-3H-インドール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-3, 3-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

## 【0101】

また、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4, 6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ(c)クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル(1)ベンゾピラノ-(9, 9a, 1-g h)-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ(1)ベンゾピラノ-(9, 9a, 1-g h)-キノリジン-10-オンなどが挙げられる。

## 【0102】

上述の光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤、例えば下記に示すような界面活性剤やシランカップリング剤等を添加することができる。

## 【0103】

界面活性剤は、光硬化性樹脂組成物に対して塗布適性、乾燥後の膜平滑性を確保するために配合され、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類、メガファックF171、172、173(大日本インキ製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-

382、SC-101、102、103、104、105（旭硝子製）などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、光硬化性樹脂組成物の固形分100重量部に対して2重量部以下とするのが好ましく、さらに好ましくは1重量部以下とする。

#### 【0104】

また、シランカップリング剤は隣接する基板や別の塗工層との密着性を改善する目的で添加され、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を例示することができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アクリルシランとしては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を使用することができる。エポキシシランとしては、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。さらにアミノシランとしては、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。

#### 【0105】

本発明において上記の光硬化性樹脂組成物或いはその他の硬化性樹脂組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して通常、溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メ

トキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤； $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、MBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ ）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ）又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を5～50重量%に調製する。

## 【0106】

高安定性の光硬化性樹脂組成物を製造する一方法としては、先ず、各モノマーを前記MBA（酢酸-3-メトキシブチル）のような合成用溶剤中で反応させて原料重合体を合成し、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基を有するイソシアネート化合物を滴下して反応させて光硬化性重合体を生成させ、当該光硬

化性重合体を含有する反応液にアルコールを添加し、アルコール処理した光硬化性重合体を例えば30～170℃で72時間以内の期間、加熱して熟成させ、その後、反応液を他のレジスト材料と共にMBA、PGMEA、DMDGのようなレジスト溶剤に混合する。光硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は通常、5～85重量%の範囲とする。

## 【0107】

硬化性重合体を他の塗工材料と混合して溶剤に溶解又は分散させると、硬化性重合体の単独溶液と比べて、増粘現象が一層のこと著しくなる。このため、硬化性重合体を他の材料と混合して硬化性樹脂組成物を調製する場合には、硬化性重合体をアルコール処理した後、一定時間放置又は加熱して充分に熟成させてから他の材料と混合するのが特に好ましい。

## 【0108】

硬化性重合体と反応させるアルコールは、塗工液を調製するための溶剤になるべく近い沸点、又は、なるべく近い蒸発速度を有するのが好ましく、沸点と蒸発速度が両方とも近いのが特に好ましい。より具体的には、アルコールの沸点と塗工液用溶剤の沸点の差が75℃以内、特に40℃以内、且つ／又は、アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差が90 [n-BuOAc = 100] 以内、特に30 [n-BuOAc = 100] 以内であることが好ましい。アルコールの沸点又は蒸発速度が塗工液の溶剤と近い場合には、硬化性樹脂組成物中にアルコールが残留していても塗工液用溶剤と一緒にアルコールも蒸発するので、塗工むらが生じ難い。ペンタノールは、PGMEAやDMDGに近い沸点と蒸発速度を有しているので、重合体をペンタノールを用いてアルコール処理し、その後、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて硬化性樹脂組成物を調製するのが好ましい。ペンタノールは、MBAにも近い沸点と蒸発速度を有しているので、MBAを合成時の希釈溶剤として使用し、ペンタノールを用いてアルコール処理し、さらに、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて硬化性樹脂組成物を調製するのが特に好ましい。

## 【0109】

アルコール処理した上記の光硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

## 【0110】

カラーフィルターは、透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層と、当該着色層を覆うように形成された保護膜を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上若しくは着色層上若しくは保護膜上に柱状スペーサーが形成される場合もある。

## 【0111】

着色層は赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリックスは各着色パターンの間及び着色層形成領域の外側の所定領域に設けられている。着色層は、着色材を塗布し、フォトマスクを介して露光、現像して形成したパターンを染色する染色法、感光性レジスト内に予め着色顔料を分散させておき、フォトマスクを介して露光・現像する顔料分散法等、いずれの方法を用いて形成してもよい。ブラックマトリックスは、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

## 【0112】

保護膜は、上記した光硬化性樹脂組成物の塗工液を、スピンドルコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、 $2 \mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。スピンドルコーターを使用する場合、回転数は500～1500回転/分の範囲内で設定する。光硬化性樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化されて保護膜となる。

## 【0113】

保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)

、酸化スズ (SnO) 等、およびその合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20~500nm程度、好ましくは100~300nm程度とすることできる。

## 【0114】

透明電極上の柱状スペーサーも、上記した光硬化性樹脂組成物の塗工液を、スピンドルコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する紫外線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化することにより形成できる。柱状スペーサーは、例えば、5μm程度の高さに形成される。スピンドルコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、500~1500回転/分の範囲内で設定すればよい。

## 【0115】

このようにして製造されたカラーフィルターの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。

## 【0116】

## 【実施例】

## (実施例1)

## (光硬化性重合体の製造)

## 下記分量

- ・ベンジルメタクリレート：250g (15.6モル%)
- ・スチレン：350g (37.0モル%)
- ・アクリル酸：200g (30.5モル%)
- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート：200g (16.9モル%)

のベンジルメタクリレート、スチレン、アクリル酸、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを、アゾビスイソブチロニトリル5gと共に、650gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000gを入れた重合槽中に、100℃で6時間かけて滴下し、重合させ、重合体溶液を

得た。

【0117】

次に、得られた重合体溶液に、下記組成

- ・2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート：240g
- ・ラウリン酸ジブチル錫：1g
- ・酢酸-3-メトキシブチル：2260g

の混合物を5時間かけて滴下した。なお、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの添加量は、ベンジルメタクリレート／スチレン／アクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレートからなる単量体組成（以下、共重合組成という）100モル%に対して16.9モル%に相当する。

【0118】

反応の進行はIR（赤外線吸収スペクトル）によりモニターしつつ、2200  $\text{cm}^{-1}$  のイソシアネート基によるピークが消失した時点まで反応させた。

【0119】

得られた反応液の固形分は25.5重量%、粘度は77.3 mPa·s / 25°C だった。得られた重合体溶液をガラス板上に塗布した後、室温で一晩減圧して乾燥させ溶剤を取り除いた。得られた固体の酸価は125.5 mg KOH / g、重量平均分子量は42,500であった。

【0120】

諸物性は、下記方法により測定した。

【0121】

a. 固形分：アルミ皿に重合体溶液0.7~0.8gを精秤して入れ、105°Cで6~7時間熱風乾燥機で乾燥させた後、直ちに精秤し、測定された乾燥重量の重合体溶液重量に対する割合を求めた。

【0122】

b. 粘度 (mPa·s / 25°C) : B型粘度計を用いてローターNo. 1を用い、60回転にて測定した。

【0123】

c. 酸価：試料をアセトンに溶解させ、クレゾールレッドを指示薬として1

／10NのNaOHで中和滴定することにより求めた。

## 【0124】

d. 水酸基価： 乾燥させた重合体1gをアセチル化可能な酸価を中和するのに必要なKOHの重量から求めた。

## 【0125】

e. 重量平均分子量： GPC測定条件及びカラム

カラム： Schodex GPC KF-805L（昭和電工（株）製）

流量： 1.0 (ml/min.)

温度： 40°C

溶離液： テトラヒドロフラン

検出器： RI

## 【0126】

（アルコール処理）

得られた反応液（固形分25.5重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液）に対して、10重量%の割合となるように1-ペンタノールを添加した後、熟成させた。1-ペンタノールを添加した反応液の一部は、90°Cで11時間加熱攪拌して熟成させた。また、別の一部は、70°Cで30時間加熱攪拌して熟成させた。熟成完了後に、酸無水物基 [ $1783 \sim 1822 \text{ cm}^{-1}$ ] / ベンゼン環 [ $683 \sim 721 \text{ cm}^{-1}$ ] で表される面積比が0.03以下になったことを、FT-IRスペクトルで確認した。

## 【0127】

（保存試験）

2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下して得られた上記反応液の粘度をB型粘度計を用いて測定したところ、反応終了直後では77.3 mPa・s / 25°Cであり、アルコール処理した反応液は49.5 mPa・s / 25°Cであった。さらに、当該反応液及びアルコール処理した反応液を、冷蔵、室温及び高温で保存した。その結果を次表に示す。

## 【0128】

【表1】

第1表

	アルコール 処理反応液	未処理反応液
冷蔵保存 (2週間)	1.001倍	1.011倍
室温保存 (2週間)	1.008倍	1.172倍
加熱保存 (70℃、1.5日)	1.020倍	1.500倍

【0129】

(実施例2)

(光硬化性樹脂組成物(1)及び(1')の調製)

下記分量の各材料

- ・実施例1で得たアルコール処理した反応物(固形分23.2重量%)：59.0重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(サートマー社製、SR399)：11.0重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート180S70)：15.0重量部
- ・2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1：2.1重量部
- ・2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール：1.5重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル：59.0重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル：7.4重量部

を室温で攪拌・混合し、光硬化性樹脂組成物(1)を得た。

【0130】

また、上記組成のアルコール処理した反応物に代え、実施例1で得たアルコール処理していない反応液を用いて、光硬化性樹脂組成物(1')を得た。

## 【0131】

## (保存試験)

上記の光硬化性樹脂組成物(1)及び光硬化性樹脂組成物(1')を、冷蔵及び室温で保存した結果を結果を次表に示す。

## 【0132】

## 【表2】

第2表

	光硬化性樹脂 組成物(1) (アルコール処理)	光硬化性樹脂 組成物(1') (未処理)
冷蔵保存 (2週間)	1.032倍	1.049倍
室温保存 (2週間)	1.064倍	1.208倍

## 【0133】

## (実施例3)

## (ブラックマトリックスの形成)

厚み1. 1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に、下記分量

- ・黒色顔料：23重量部
- ・高分子分散剤(ビックケミー・ジャパン(株)製Disperbyk 111)：2重量部
- ・溶剤(ジエチレングリコールジメチルエーテル)：75重量部

の成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色顔料分散液を調製した。

## 【0134】

次に、下記分量

- ・上記の黒色顔料分散液：61重量部
- ・上記の光硬化性樹脂組成物(1)：20重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル：30重量部

の成分を十分に混合して、遮光層用組成物を得た。

## 【0135】

そして、厚み1.1mmのガラス基板（旭硝子（株）製AL材）上に上記遮光層用組成物をスピンドルコーターで塗布し、100°Cで3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。当該遮光層を、超高压水銀ランプで遮光パターンに露光した後、0.05%水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を180°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

## 【0136】

## （着色層の形成）

上記のようにして作成した基板上に、下記組成の赤色光硬化性樹脂組成物をスピンドルコーティング法により塗布（塗布厚み1.5μm）し、その後、70°Cのオーブン中で30分間乾燥した。

## 【0137】

次いで、赤色光硬化性樹脂組成物の塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高压水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23°C）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、赤色光硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を180°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

## 【0138】

次に、下記組成の緑色光硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

## 【0139】

さらに、下記組成の青色光硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤（R）、緑（G）、青（B）の3色からなる着色層を作成した。

## 【0140】

a. 赤色光硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントレッド177：10重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤：3重量部
- ・上記の光硬化性樹脂組成物（1）：5重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル：82重量部

【0141】

b. 緑色光硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントグリーン36：10重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤：3重量部
- ・上記の光硬化性樹脂組成物（1）：5重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル：82重量部

【0142】

c. 青色光硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントブルー：10重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤：3重量部
- ・上記の光硬化性樹脂組成物（1）：5重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル：82重量部

【0143】

（実施例4）

（光硬化性樹脂組成物（1）の塗布）

実施例3において着色層を形成したガラス基板上に、上記組成の光硬化性樹脂組成物（1）をスピンドルコート法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚2μmの塗布膜を形成した。

【0144】

（露光・現像）

光硬化性樹脂組成物（1）の塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高压水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し

、光硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

## 【0145】

(実施例5)

(光硬化性樹脂組成物(2)の調製)

下記分量の各材料

- ・実施例1で得たアルコール処理した反応物(固形分23.2重量%) : 97.0重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(サートマー社製、SR399) : 18.0重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート180S70) : 25.0重量部
- ・2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン: 2.5重量部
- ・2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール: 2.0重量部
- ・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(ノニオンHS-210、日本油脂(株)製) : 3.6重量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 59.0重量部

を室温で攪拌・混合し、光硬化性樹脂組成物(2)を得た。

## 【0146】

(光硬化性樹脂組成物(2)の塗布)

実施例3において着色層を形成したガラス基板上に、上記組成の光硬化性樹脂組成物(2)をスピンドルコート法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚5μmの塗布膜を形成した。

## 【0147】

(露光・現像)

光硬化性樹脂組成物(2)の塗布膜から100μmの距離に、所定の形状、大

きさ、及び、間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23°C）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、光硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

## 【0148】

## (実施例6)

実施例5で得たカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度200°Cでアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネットロンスパッタリング法によってITOをターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、さらに透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

## 【0149】

次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150°Cで0.3 kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて接合してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

## 【0150】

## (実施例7)

実施例3又は実施例4において着色層を形成したガラス基板の当該着色層上に、基板温度200°Cでアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネットロンスパッタリング法によってITOをターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、透明電極膜上に実施例5と同様の工程でスペーサーを形成し、さらにポリイミドよりなる配向膜を形成してカラーフィルターを得た。

## 【0151】

次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150°Cで0.3 kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて接合してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

## 【0152】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合してなる分子構造を有する重合体のアルコール処理体が得られる。このアルコール処理体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こしにくく、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温で長期間保存することも可能になる。また、当該アルコール処理体の溶液は、使用中に粘度が上昇しないので取り扱いやすい。

## 【0153】

特に前記式(8)で表される光硬化性重合体を充分に熟成させてから他のレジスト材料と混合することによって、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層や液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適したフォトレジスト材料が得られる。このレジスト材料は、室温で長期保存することが可能である。しかも、スピンドルコーターなどで塗工している最中も粘度は変化しないので、所望の膜厚の保護層及び所望の高さの柱状スペーサーを、精度よく形成することができる。従って、液晶表示装置の色ムラ、コントラストムラも少なくなる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

## 【図2】

液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

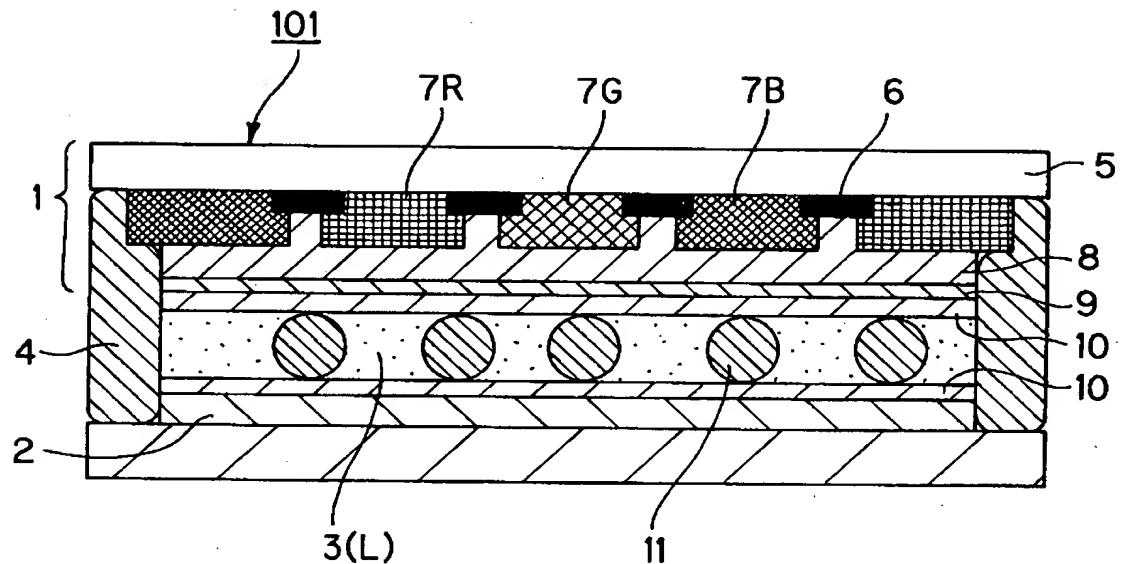
## 【符号の説明】

- 1 …カラーフィルター
- 2 …電極基板
- 3 …間隙部
- 4 …シール材

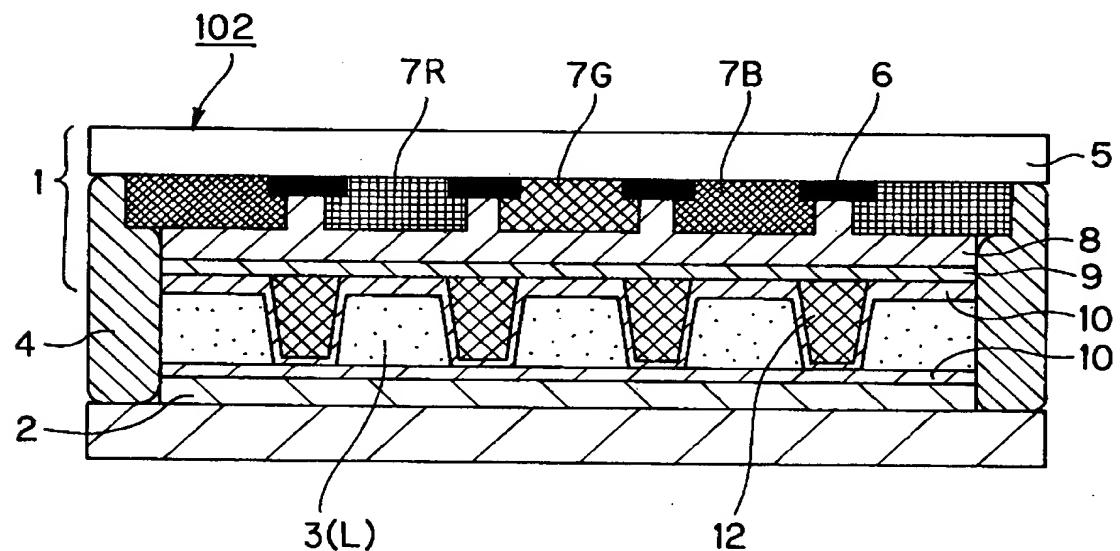
- 5 … 透明基板
- 6 … ブラックマトリックス層
- 7 (7R、7G、7B) … 着色層
- 8 … 保護膜
- 9 … 透明電極膜
- 10 … 配向膜
- 11 … パール
- 12 … 柱状スペーサー

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体にイソシアネート化合物を反応させて得られる重合体、特にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた光硬化性重合体は、溶剤に溶解又は分散させると粘度が急速に上昇するので、そのような粘度上昇を阻止する。

【解決手段】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることによって、高安定性の重合体が得られる。本発明によって得られる光硬化性重合体は、カラーフィルターの保護膜8や液晶パネルの柱状スペーサー12を形成するのに適している。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社